

## MULTI-LAYER ORIENTATION BOTTLE

Patent Number: JP1199841

Publication date: 1989-08-11

Inventor(s): HIROSE MASAHIKO; others: 01

Applicant(s): TEIJIN LTD

Requested Patent:  JP1199841

Application Number: JP19880022836 19880204

Priority Number(s):

IPC Classification: B65D1/00; B29C49/08; B29C49/22; B32B27/36

EC Classification:

Equivalents:

---

### Abstract

---

PURPOSE:To improve gas barrier capability and heat resistance of a bottle by a method wherein the bottle consists of at least two kinds of specific synthetic resins which form an inner layer and a gas barrier layer.

CONSTITUTION:A bottle consists of at least two different kinds of synthetic resins. The first (inner) layer is composed of polyester A in which 90mol% or more of the repetitive units is ethylene phthalate, the second (gas barrier) layer contains polyester B in which an aromatic ester unit having a structure expressed by a formula I takes at least 50mol% of the repetitive units, and the inner layer is orientated. Polyester A bears pressure resistance, mechanical strength and strength against shock of the bottle, and can contain less than 10mol% of other ester units. If the aromatic polyester unit of polyester B is less than 50mol%, the gas barrier capability is not sufficient.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

## ⑪ 公開特許公報 (A) 平1-199841

⑤Int.Cl.

B 65 D 1/00  
 B 29 C 49/08  
     49/22  
 // B 32 B 27/36  
 B 29 K 67/00  
 B 29 L 31:56

識別記号

府内整理番号

④公開 平成1年(1989)8月11日

B - 6902-3E  
 7365-4F  
 7365-4F  
 7016-4F

4F 審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

④発明の名称 多層配向ボトル

②特 願 昭63-22836

②出 願 昭63(1988)2月4日

②発明者 広瀬 雅彦 愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会社松山工場内

②発明者 倉辻 孝俊 愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会社松山工場内

②出願人 帝人株式会社 大阪府大阪市東区南本町1丁目11番地

②代理人 弁理士 前田 純博

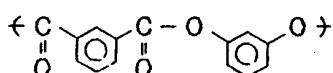
## 明細書

## 1. 発明の名称

多層配向ボトル

## 2. 特許請求の範囲

1. 少なくとも2種の合成樹脂からなる多層ボトルであって、相異なる2種の合成樹脂のうち1つは繰返し単位の90モル%以上がエチレンテレフタレートであって前記多層ボトルの内層を形成し、他の合成樹脂は下記構造の芳香族エステル単位をその繰返し単位の少なくとも50モル%を占めるものであって前記多層ボトルのガスバリアー層を形成していて、少なくとも2層かなりなり、かつ前記内層が延伸配向されてなる多層配向ボトル。



## 2. 外層、中核層及び内層の3層からなる多層

ボトルであって、外層及び内層が実質的にポリエチレンテレフタレートからなり、中核層がイソフタル酸を主たるジカルボン酸成分としレゾルシンを主たるジオール成分とする芳香族ポリエステルである多層配向ボトル。

3. 外層、ガスバリアー層及び内層の少なくとも3層からなる多層ボトルであって、ガスバリアー層が実質的にポリエチレンテレフタレートと芳香族ポリエステルとの混合組成物からなり、かつ内層及び外層が実質的にポリエチレンテレフタレートからなる多層配向ボトル。但し、芳香族ポリエステルとはイソフタル酸を主たるジカルボン酸成分としレゾルシンを主たるジオール成分とする縮合体をいう。

## 3. 発明の詳細な説明

## [産業上の利用分野]

本発明は多層の延伸配向ポリエステルボトルに関する、更に詳しくはガスバリアー性、耐熱性に優れたポリエステルボトルに関する。

## [従来技術]

ポリエチレンテレフタレートの延伸プロセス成形ボトルは、透明性、剛性、耐衝撃性等に優れ、安全衛生性も良好なため、飲料、調味料容器として広く用いられているが、酸素ガスや炭酸ガスに対するバリヤー性については必ずしも満足できるものでない。そこで、このポリエステルよりもガスバリヤー性の良好な樹脂からなる層とポリエステル層とを積層した多層化手法によりガスバリヤー性の改良をはかる手段が提案されている。

しかしながら、この多層化手段はガスバリヤー性改良という観点からは有効な方法であることが期待されるが、用いられるガスバリヤー性材料としてポリエステルの成形条件に合致した成形性を有するものが得られていないのが実情である。例えば、エチレン-ビニルアルコール共重合体は優れたガスバリヤー性を有しているが所望のガスバリヤーを有するボトルを製造するために層の厚みを増した場合、ポリエステルの成形条件ではこのガスバリヤー層は充分に延伸配向されないという欠点を有する。そのためガスバリヤー層の厚みを

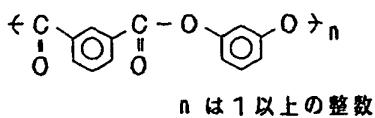
薄くせざるを得ず、結果として所望のガスバリヤー性を得ることができない。また、ナイロン-6やナイロン-66もポリエステルに比較し良好なガスバリヤー性を有しているが、水分の存在下、すなわち、湿度の高い状態下ではガスバリヤー性能が劣るという欠点があり、良好な成形性を有する素材の開発が望まれていた。

#### [発明の目的]

本発明の目的はガスバリヤー性、耐熱性が改良され、かつ成形性の良好な多層配向ポリエチレンボトルを提供することにある。

### [発明の構成]

本発明は少なくとも2層の異なる合成樹脂又は合成樹脂組成物からなる多層配向ボトルである。そして2層のうち第1層は繰返し単位の90モル%以上がエチレンテレフタレートであるポリエステル(A)より構成される。また第2層はその繰返し単位の少なくとも50モル%が下記の構造を有する芳香族エステル単位を占めるポリエステル(B)を含んでいる。



本発明の多層配向ボトルは、2層から構成される場合に内層にポリエステル(A)を外層にポリエステル(B)を含むホモポリマー又はポリマー・ブレンドを配向することができる。また3層からなる多層ボトルにあっては、内表面(内)層、中核層及び外層から構成されるが、内層及び外層にポリエステル(A)を配し中間となる中核層にポリエステル(B)ホモポリマー又は共重合体又はポリマー・ブレンドを用いるものである。

なお、本発明ではガスバリヤー層となるポリエステル(B)は、ポリエチレンテレフタレートに適当量配合したポリマーブレンドとして使用する実施形態を包含している。

本発明を詳しく説明する。

ポリエステル(A)は本発明のボトル全体を支えるものであって、ポリエステル(B)によってガス

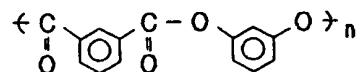
バリヤー性等を改良するものである。従って、ポリエステル(A)はボトルとしての耐圧性、機械的及び耐衝撃強度を担うものである。

ポリエステル(A)は、10モル%未満の範囲内でエチレンテレフタレート以外の他のエステル単位を含むことができる。このような共重合成分としては、テレフタル酸及びエチレングリコール以外のジカルボン酸及びジオール、オキシ酸があり、具体的には芳香族ジカルボン酸、例えばイソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルケトンジカルボン酸、ナトリウムースルホイソフタル酸、ジブロモテレフタル酸等；脂環族ジカルボン酸、例えば、デカリンジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸等；脂肪族ジカルボン酸、例えば、マロン酸、コハク酸、アジビン酸等；脂肪族ジオール、例えば、トルメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペン

チルグリコール、ジエチレングリコール等；芳香族ジオール、例えば、ヒドロキノン、カテコール、ナフタレンジオール、ビスフェノールA[2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン]、ビスフェノールS、テトラブロモビスフェノールA、ビスヒドロキシエトキシビスフェノールA等；脂環族ジオール、例えば、シクロヘキサンジオール等；脂肪族オキシカルボン酸、例えば、グリコール酸、ヒドロアクリル酸、3-オキシプロピオン酸等；脂環族オキシカルボン酸、例えば、アシアチン酸、キノバ酸等；芳香族オキシカルボン酸、例えば、サリチル酸、m-オキシ安息香酸、p-オキシ安息香酸、マンテル酸、アトロラクチン酸等を挙げることができる。かかるポリエステル(A)は機械的性質の点からオルソクロロフェノール溶媒中35℃で測定して少なくとも0.5以上、更には0.6以上の固有粘度([η])を有することが好ましい。

本発明で用いるポリエステル(B)は、下記構造の芳香族ポリエステル単位がその繰返し単位の50

モル%以上を占めるポリエステルである。



$n$  は 1 以上の整数

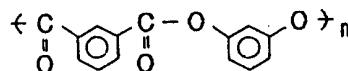
従つて50モル%未満では、これ以外の他のエステル単位を含むことができ、かかる共重合成分としてはイソフタル酸及びレゾルシン以外のジカルボン酸及びジオール、オキシ酸があり、具体的には芳香族ジカルボン酸、例えば、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルケトンジカルボン酸、ナトリウムースルホイソフタル酸、ジブロモテレタル酸等；脂環族ジカルボン酸、例えば、デカリジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸等；脂肪族ジカルボン酸、例えば、マロン酸、コハク酸、アジピン酸等；脂肪族ジオール、例えば、エ

テレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオベンチルグリコール、ジエチレングリコール等；芳香族ジオール、例えば、ヒドロキノン、カテコール、ナフタレンジオール、ビスフェノールA[2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン]、ビスフェノールS、テトラプロモビスフェノールA、ビスヒドロキシエトキシビスフェノールA等；脂環族ジオール、例えば、シクロヘキサンジオール等；脂肪族オキシカルボン酸、例えば、グリコール酸、ヒドロアクリル酸、3-オキシプロピオン酸等；脂環族オキシカルボン酸、例えば、アシアチン酸、キノバ酸等；芳香族オキシカルボン酸、例えば、サリチル酸、m-オキシ安息香酸、p-オキシ安息香酸、マンデル酸、アントロラクチン酸等を挙げることができる。

更にポリエステル(B)が実質的に線状である範囲内で3価以上の多官能化合物、例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリメリット酸、トリメシン酸、ピコメ

リット酸、トリカルバリル酸、没食子酸等を共重合してもよく、また、单官能化合物、例えば、O-ベンゾイル安息香酸、ナフト工酸等を添加してもよい。

本発明のポリエステル(B)は、下記構造の芳香族ポリエステル単位が全繊返し単位の50モル%以上であることが必要であり、60モル%以上が好ましい。



$n$  は 1 以上の整数

50モル%未満では、ガスバリヤー性が充分でない。

本発明のポリエステル(B)は、固有粘度(フェノール/テトラクロロエタン<重量比60/40>の混合溶媒を用い35°Cで測定)が0.3以上であることが好ましい。特に0.4~1.5であることが好ましい。

本発明のポリエステル(B)は、従来からポリエ

ステルの製造に関して蓄積された溶融重合法や界面重合法で製造することができる。例えば、イソフタル酸ジフェニルとレゾルシンを用いて重縮合（脱フェノール）せしめることによって製造できる。またイソフタル酸とレゾルシンジアセテートを用いて重縮合（脱酢酸）せしめることによっても製造できる。またイソフタル酸ジクロライドとレゾルシンとの界面重合法も勿論適用できる。これらの反応の際、重縮合触媒、熱安定剤等を使用することが好ましい。これらの触媒、安定剤等はポリエステルの触媒、安定剤等として知られているものを用いることができる。更に必要に応じて他の添加剤、例えば、着色剤、蛍光増白剤、抗酸化剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、難燃剤等を使用してもよい。

本発明の多層延伸ボトルのポリエステル(A)層とポリエステル(B)層の構成は2層以上のいかなる組合せてあってもよいが、特にポリエステル(A)層を内層としポリエステル(B)層を外層とする2層構造物、その両層間に接着剤層を積層した

ともできる。この多層プリフォームを延伸或いは吹込膨脹させる際のボトルの胴部の延伸倍率は面積倍率で1.2倍以上、更には2倍以上とすることが望ましい。

#### [発明の効果]

本発明は耐熱性とガスバリヤー性とが改良されたポリエステル多層配向ボトルが得られる。特に本発明ではガスバリヤー層に、非晶性のポリアリレートであるポリエステル(B)を配したことにより、ポリエステル(A)の成形性、加工性を損わずに、ポリエステル(A)の成形条件をそのまま適用して、ガスバリヤー層を形成できる利点がある。またポリエステル(B)は成形性やガスバリヤー性に優れているうえに、耐熱性も良好であり、透明度の高い外観の優れたボトルが得られる利点がある。

#### [実施例]

以下実施例により、本発明の詳細を説明する。尚、実施例中「部」は、重量部を意味する。また、実施例中で用いた特性の測定法を以下に示す。

3層構造物、ポリエステル(A)層を内層および外層とし、ポリエステル(B)層を中心とする3層構造物、更には前記3層構造物のポリエステル層とポリエステル(B)層の中間に接着剤層を積層した5層構造物が好ましい。ポリエステル(B)層の重量割合は得られるボトルの物性、特にガスバリヤー性から5～50重量%、更には10～40重量%であることが好ましい。

本発明の多層延伸ポリエステルボトルは基本的には従来の二軸延伸吹込成形法によって行うが、まず多層のプリフォームを成形し、これを延伸ブローに供することにより製造する。多層のプリフォームは、例えば、多層同時押出しにより、ポリエステル(A)層とポリエステル(B)層から成るバインド状多層構造物を成形し、これを一定長さに切断し、両端を所望の口部および底部に加熱成形して成形することができる。また、ポリエステル(A)の内面、外面または中間にポリエステル(B)を順次射出することにより多層構造を有するプリフォームを製造する多層射出成形法を適用すること

(1) ポリエチレンテレフタレートの固有粘度 [η]  
オークロロフェノールを溶媒として35℃で測定。

(2) ポリエステル(B)の固有粘度 [η]  
フェノール／テトラクロロエタン(60/40重量比)混合溶媒を用い、35℃で測定。

(3) ボトルの炭酸ガスバリヤー性

ボトル内に水1000g、クエン酸14gを充填したのち、ポリエチレン製袋内に秤量してある重炭酸ソーダ14gをボトル内のクエン酸水溶液と直接混合しない状態でボトル口部内に挿入し、直ちにアルミニウム製キャップで打栓後、ボトル内に挿入した重炭酸ソーダとクエン酸水溶液が十分に混り合う様ボトルを振り混ぜることによりCO<sub>2</sub>を発生せしめてCO<sub>2</sub>を加圧溶解せしめた水溶液がボトル内に充填された状態とした。このボトルを所定温度、所定温度の雰囲気で所定時間保持した後、20℃の雰囲気に充填ボトルを移し、内容液温度が20℃である状態でボトル内CO<sub>2</sub>圧力を測定して残存するCO<sub>2</sub>Volumeを測

定した。

$$\text{但し、} \text{CO}_2\text{Volume} = V_{\text{CO}_2} / V_{\text{H}_2\text{O}}$$

$V_{\text{H}_2\text{O}}$  : ボトル内 $\text{H}_2\text{O}$ 液容積

$V_{\text{CO}_2}$  : ボトル内 $\text{H}_2\text{O}$ 液相中に溶解する $\text{CO}_2$ の $0^\circ\text{C}$ , 1atm下でのガス体換  
算容積

### 実施例1および比較例1

固有粘度0.74のポリエチレンテレフタレート(以下PETと略称する)を $160^\circ\text{C}$ で5時間熱風乾燥し、一方、レゾルシンとイソフタル酸を縮合して得た芳香族ポリエステルを $100^\circ\text{C}$ で10時間真空乾燥したもの(日精ASB機械製、ASB-50EX-T型共射出配向プロー成形機のシリンダーA、Bに各々供給し、シリンダーAの設定温度 $260\sim280^\circ\text{C}$ 、シリンダーB(中間層用)の設定温度 $260\sim280^\circ\text{C}$ で $15^\circ\text{C}$ の冷却水で冷却してある金型内に第1段目はシリンダーAよりPETを、第2段目はシリンダーBより芳香族ポリエステルを、第3段目はシリンダーAより共射出成形して中間

層の重量比率が20重量%となるように3層構成のプリフォームを成形した。

該プリフォームは円筒状胸部の外径が $25\sim26\text{mm}$ 、内厚 $3.5\text{mm}$ 、全長 $155\text{mm}$ の一端が有底化された形状のものである。

該プリフォームを $120\sim140^\circ\text{C}$ に加熱温調した後、ボトル形状金型内で軸方向に延伸し、かつ圧空により横方向に膨脹せしめて胸部外径 $82\text{mm}$ 、全高 $280\text{mm}$ 、胸部内厚 $250\sim360\mu\text{m}$ 、内容積 $1040\sim1050\text{ml}$ のボトルを成形した。このボトルのガスバリヤー性を測定した結果を表1に示す。

比較のため中間層にもPETを用いたボトルのガスバリヤー性を表1に示す。

表 1

	中間層		$\text{CO}_2$ ガスバリヤー性 (残存 $\text{CO}_2$ 量 [ $\text{CO}_2$ Volume])		ボトル 外観
	材 料	[カ]	$15^\circ\text{C}\times30\text{KRI}$ $\times120\text{ 日}$	$35^\circ\text{C}\times80\text{KRI}$ $\times35\text{ 日}$	
実施例1	芳香族 ポリエステル	0.70	3.70	3.46	良好
比較例1	PET	0.74	3.43	3.16	■

### 実施例2および比較例2

レゾルシンとイソフタル酸からなる芳香族ポリエステルのかわりにレゾルシンとイソフタル酸、テレフタル酸からなる芳香族ポリエステルとする以外は実施例1と同様に行った。結果を表2に示す。

表 2

	中間層 (芳香族ポリエステル) TA共重合量* (モル%)	$\text{CO}_2$ ガスバリヤー性 (残存 $\text{CO}_2$ 量 [ $\text{CO}_2$ Volume])		ボトル 外観
		$15^\circ\text{C}\times30\text{KRI}$ $\times120\text{ 日}$	$35^\circ\text{C}\times80\text{KRI}$ $\times35\text{ 日}$	
実施例2	40	0.72	3.60	3.41 良好
比較例2	60	0.75	3.54	3.35 延伸不良

\* TA共重合量：芳香族ポリエステル中のテレフタル酸成分とイソフタル酸成分の和に対するモル比で示す。

特許出願人 帝人株式会社  
代理人 弁理士 田中博  
印

## 手 統 補 正 書

昭和63年 5月//日

特許庁長官殿

## 1. 事件の表示

特願昭 63 - 22836 号

## 2. 発明の名称

多層配向ボトル

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪市東区南本町1丁目11番地  
(300) 帝人株式会社

## 4. 代理人

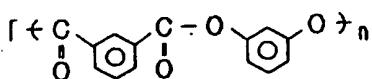
東京都千代田区内幸町2丁目1番1号  
(飯野ビル)帝人株式会社内  
(7726) 弁理士 前田純博  
連絡先 (506) 4481

## 5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

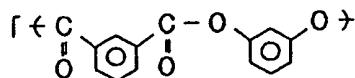
## 6. 補正の内容

(1) 明細書、第5頁、第1~2行、同、第8頁第2~3行、及び同、第10頁、第9~10行、



nは1以上の整数】

とあるのを



」と訂正する

(都合3ヶ所)。

(2) 同、第17頁、表1の「CO<sub>2</sub>ガスバリヤー性」の欄、「残存CO<sub>2</sub>量 [CO<sub>2</sub>Volume]」とあるのを「残存CO<sub>2</sub>量 [CO<sub>2</sub>Volume]」と訂正する。

以上